

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001342061 A**

(43) Date of publication of application: **11.12.01**

(51) Int. Cl.
C04B 35/46
H01L 41/09
H01L 41/187
H03H 9/17

(21) Application number: **2000160757**

(22) Date of filing: **30.05.00**

(71) Applicant: **KYOCERA CORP**

(72) Inventor: **IWASHITA SHUZO**

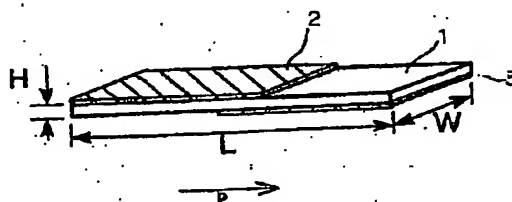
(54) **PIEZOELECTRIC CERAMIC AND
PIEZOELECTRIC RESONATOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic and a piezoelectric resonator, both enlarged in the P/V value of fundamental wave vibration in a thickness- shear vibration and excellent in the temperature stability of resonance frequency.

SOLUTION: This piezoelectric ceramic includes, as a main crystal particle, a Bi-layered compound containing Sr, Ba, Bi, Ti and a rare earth metal (Ln) as metallic elements, and is characterized in that Mn is present in the main crystal particle.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-342061

(P2001-342061A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001. 12. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/09		H 0 3 H 9/17	A 5 J 1 0 8
41/187		H 0 1 L 41/08	C
H 0 3 H 9/17		41/18	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-160757 (P2000-160757)

(22) 出願日 平成12年 5 月30日 (2000. 5. 30)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町 6 番地

(72) 発明者 岩下 修三

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

F ターム (参考) 4G031 AA05 AA06 AA07 AA09 AA11

AA19 AA35 BA10

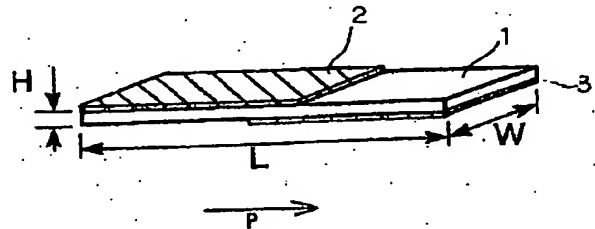
5J108 AA04 BB05 CC04 DD02

(54) 【発明の名称】 圧電磁器及び圧電共振子

(57) 【要約】

【課題】 厚み滑り振動の基本波振動の P/V を大きくしながら、共振周波数の温度安定性に優れた圧電磁器及び圧電共振子を提供する。

【解決手段】 金属元素として、Sr、Ba、Bi、Ti 及び希土類元素 (Ln) を含有する Bi 層状化合物を主結晶粒子とする圧電磁器であって、主結晶粒子の粒内に Mn が存在することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】金属元素として、Sr、Ba、Bi、Ti及び希土類元素(Ln)を含有するBi層状化合物を主結晶粒子とする圧電磁器であって、前記主結晶粒子の粒内にMnが存在することを特徴とする圧電磁器。

【請求項2】モル比による組成式が $(Sr_{1-x}Ba_x)_{1-y}Ln_yBi_zTi_wO_z$ （但し、 x は $0.05 \leq x \leq 0.6$ 、 y は $0.01 \leq y \leq 0.2$ 、Lnは希土類元素）で示される主成分と、該主成分100重量部に対してMnをMnO₂換算で1重量部以下含有することを特徴とする請求項1記載の圧電磁器。

【請求項3】組成式中の希土類元素(Ln)は、La、Ce、Sm、Dy、Gd及びPrのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2記載の圧電磁器。

【請求項4】請求項1乃至3のうちいずれかに記載の圧電磁器の両主面に、電極を形成してなることを特徴とする圧電共振子。

【請求項5】基本波を用いた厚み滑り振動で作動することを特徴とする請求項4記載の圧電共振子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電磁器及び圧電共振子に関し、例えば、共振子、超音波振動子、超音波モータ、あるいは加速度センサ、ロッキングセンサ、及びAEセンサ等の圧電センサなどに適し、特に、厚み滑り振動の基本波振動を利用したエネルギー閉じ込め型発振子の高周波発振子用として好適に用いられる圧電磁器及び圧電共振子に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来から、圧電磁器を利用した製品としては、例えば、フィルタ、圧電共振子（以下、発振子を含む概念である）、超音波振動子、超音波モータ、圧電センサ等がある。

【0003】ここで、発振子は、マイコンの基準信号発振用として、例えば、コルピッツ型発振回路等の発振回路に組み込まれて利用される。図1はコルピッツ型発振回路を示すもので、このコルピッツ型発振回路は、コンデンサ11、12と、抵抗13と、インバータ14及び発振子15により構成されている。そして、コルピッツ型発振回路において、発振信号を発生するには、以下の発振条件を満足する必要がある。

【0004】即ち、インバータ14と抵抗13からなる増幅回路における増幅率を α 、移相量を θ_1 とし、また、発振子15とコンデンサ11、12からなる帰還回路における帰還率を β 、移相量を θ_2 としたとき、ループゲインが $\alpha \times \beta \geq 1$ であり、かつ、移相量が $\theta_1 + \theta_2 = 360 \times n$ （但し $n=1, 2, \dots$ ）であることが必要となる。

【0005】一般的に抵抗13及びインバータ14から

なる増幅回路は、マイコンに内蔵されている。誤発振や不発振を起さない、安定した発振を得るためにはループゲインを大きくしなければならない。ループゲインを大きくするには、帰還率 β のゲインを決定する、発振子の P/V 、すなわち共振インピーダンス R_0 及び反共振インピーダンス R_a の差を大きくする事が必要となる。なお、 P/V は $20 \times \log(R_a/R_0)$ の値として定義される。

【0006】また、位相量の条件を満足させるためには、共振周波数と反共振周波数の間及びその近傍にスプリアスが発生しない事も重要となる。

【0007】従来、ビスマス層状化合物を主体とする材料系においては、PZT、PT系材料と比較して機械的品質係数(Q_m)が高いという特徴があり、特に発振子用の圧電材料などに応用が可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のビスマス層状化合物を主体とする圧電磁器組成物では、共振子として用いる場合、共振周波数の温度変化率が $\pm 5000 \text{ ppm}$ よりも大きく、電子機器に要求される $\pm 5000 \text{ ppm}$ 以下の精度には対応できないという問題があった。

【0009】従って、本発明は、厚み滑り振動の基本波振動の P/V を大きくできるとともに、 $-40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で発振周波数の温度安定性に優れた非鉛系圧電磁器を提供することを目的とし、さらにこのような圧電磁器を用いた圧電共振子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の圧電磁器は、金属元素として、Sr、Ba、Bi、Ti及び希土類元素(Ln)を含有するBi層状化合物を主結晶とする圧電磁器であって、前記主結晶粒子の粒内にMnが存在するものである。

【0011】このような圧電磁器では、鉛を含まない圧電材料であるBi層状化合物 $Sr_xBi_yTi_zO_z$ のSrの一部をBa及び希土類元素で置換した主結晶粒子で、主結晶粒子の粒内にMnが存在することにより、厚み滑り振動の基本波振動の P/V を大きくしながら、発振周波数の温度安定性を向上することができる。

【0012】これにより、Bi層状化合物からなる圧電磁器を用いた圧電共振子、例えば、発振子では、発振余裕度が高まり安定した発振と、発振周波数の温度安定性に優れた高精度な発振が得られ、厚み滑り振動の基本波振動を用いた2～20MHzに適應できる発振子を得ることができる。

【0013】本発明の圧電磁器は、モル比による組成式が $(Sr_{1-x}Ba_x)_{1-y}Ln_yBi_zTi_wO_z$ （但し、 x は $0.05 \leq x \leq 0.6$ 、 y は $0.01 \leq y \leq 0.2$ 、Lnは希土類元素）で示される主成分と、該主成分10

0重量部に対してMnをMnO₂換算で1重量部以下含有することが望ましい。

【0014】このような組成を有することにより、厚み滑り基本波振動の-40~80℃における共振周波数の温度変化率が-5000~5000ppmであり、かつ共振インピーダンスR0と反共振インピーダンスRaとした時、 $20 \times \log(Ra/R0)$ で表されるP/V値を60dB以上とできる。

【0015】また、組成式中のLnは、La、Ce、Sm、Dy、Gd及びPrのうち少なくとも1種であることが望ましい。希土類元素として、上記の元素を用いることにより、P/V値を大きくすることができる。この点からLaが望ましい。

【0016】本発明の圧電共振子は、上記の圧電磁器の両主面に電極を形成してなるものである。このような圧電共振子、例えば、発振子では、厚み滑り振動の基本波振動で確実に発振できるとともに、発信周波数の温度安定性を向上することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の圧電磁器は、金属元素として、Sr、Ba、Bi、Ti及び希土類元素Lnを含むBi層状化合物を主結晶粒子とする圧電磁器であって、主結晶粒子の粒内にMnが存在するものである。

【0018】Bi層状化合物としては、例えば、 $(Sr_{1-x}Ba_x)_{1-y}Ln_zBiTi_2O_{10}+zMnO_2$ で表され、このような主結晶粒子の粒内にMnが存在する。Mnは、主結晶粒子内に固溶することが望ましいが、一部粒界に存在することがある。

【0019】このような圧電磁器は、一般式 $(Sr_{1-x}Ba_x)_{1-y}Ln_zBiTi_2O_{10}+zMnO_2$ （但し、 x は $0.05 \leq x \leq 0.6$ 、 y は $0.01 \leq y \leq 0.2$ 、Lnは希土類元素）で示される主成分と、該主成分100重量部に対してMnをMnO₂換算で1重量部以下含有することが望ましい。

【0020】ここで、 x 、 y 、 z を上記の範囲に設定した理由について説明する。上記組成式において、 x を $0.05 \leq x \leq 0.6$ の範囲に設定した理由は、Baによる適量置換により、特に共振周波数の温度変化率を減少できるが、置換量を示す x が0.05より小さい場合には厚み滑り基本波振動の-40℃~80℃における共振周波数の温度変化率が大きくなる傾向にあるからである。また、 x が0.6より大きい場合、発振余裕度に影響するP/V値が低下するからである。

【0021】 x は、P/Vを向上し、共振周波数の温度変化率を小さくするという観点から、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ であることが望ましい。

【0022】また、 y を $0.01 \leq y \leq 0.2$ の範囲に設定した理由は、希土類元素による適量置換は、特に発振余裕度を示すP/V値の向上に寄与するが、置換量を示す y が0.01より小さい、もしくは0.2より大き

くなると、厚み滑り基本波振動のP/V値が低下する傾向にあるからである。 y は、P/Vを向上するという観点から、 $0.08 \leq y \leq 0.15$ であることが特に望ましい。

【0023】また、MnO₂を含有せしめることにより、P/Vの向上に大きく向上できるが、MnO₂含有量を主成分100重量部に対して1重量部より多いと、焼結体の体積固有抵抗が減少し分極が困難となる傾向があるからである。

【0024】本発明の圧電磁器は、粉碎時のZrO₂ボールからZr等が混入する場合もある。

【0025】本発明の圧電磁器においては、結晶相として $(Sr_{1-x}Ba_x)_{1-y}Ln_zBiTi_2O_{10}+zMnO_2$ で表されるBi層状化合物を主結晶相とするものである。Mnは主結晶相中に固溶し、一部Mn化合物の結晶として粒界に析出する場合がある。また、本発明の圧電磁器では、その他の結晶相として、パイロクロア相、ペロブスカイト相、構造の異なるBi層状化合物が存在することもあるが、微量であれば特性上問題ない。

【0026】本発明の圧電磁器は、例えば、原料として、BaCO₃、Bi₂O₃、SrCO₃、MnO₂、TiO₂、La₂O₃、Sm₂O₃、Dy₂O₃、CeO₂、Gd₂O₃、Pr₆O₁₁からなる各種酸化物或いはその塩を用いることができる。原料はこれに限定されず、焼成により酸化物を生成する炭酸塩、硝酸塩等の金属塩を用いても良い。

【0027】これらの原料を上記した組成となるように秤量し、混合し、この混合物を850~1050℃で仮焼し、所定の有機バインダを加え湿式混合し、造粒する。このようにして得られた粉体を、公知のプレス成形等により所定形状に成形し、大気中等の酸化性雰囲気において1000~1300℃の温度範囲で2~5時間焼成し、本発明の圧電磁器が得られる。

【0028】本発明の圧電磁器は、図1に示すようなコルピッツ型発振回路の発振子の圧電磁器として最適であるが、それ以外の圧電共振子、超音波振動子、超音波モータ及び加速度センサ、ノッキングセンサ、AEセンサ等の圧電センサなどに最適であり、特に厚み滑り振動の基本波振動を利用する高周波用として最適な圧電磁器である。

【0029】図2に本発明の圧電共振子を用いた発振子を示す。この発振子は、上記した圧電磁器1の両面に電極2、3を形成して構成されている。

【0030】

【実施例】まず、出発原料として純度99.9%のSrCO₃粉末、BaCO₃粉末、Bi₂O₃粉末、La₂O₃粉末、Sm₂O₃粉末、Dy₂O₃粉末、CeO₂粉末、Gd₂O₃粉末、Pr₆O₁₁粉末、TiO₂粉末を、モル比による組成式 $(Sr_{1-x}Ba_x)_{1-y}Ln_zBiTi_2O_{10}+zMnO_2$ の

x 、 y の値が表1を満足するよう秤量し、この主成分1

00重量部に対して MnO_2 粉末を、 MnO_2 換算で表1に示す重量部となるように秤量し混合し、純度99.9%のジルコニアボール、イソプロピルアルコール(IPA)と共に500mlポリボットに投入し、16時間回転ミルにて混合した。

【0031】混合後のスラリーを大気中にて乾燥し、#40メッシュを通し、その後、大気中950℃、3時間保持して仮焼し、この合成粉末を純度99.9%の ZrO_2 ボールとイソプロピルアルコール(IPA)と共に500mlポリボットに投入し、20時間粉砕して評価粉末を得た。

【0032】この粉末に適量の有機バインダーを添加して造粒し、金型プレスにて150MPaで長さ25mm、幅38mm、厚み1.0mmの板状に成形し、大気中において1160℃の温度で3時間本焼成し圧電磁器を得た。

【0033】その後、長さ6mm、幅30mm、厚み0.17mmに加工し、長さ方向に分極するための端面電極を形成し分極処理を施した。その後、分極用電極を除去し、長さ6mmと幅30mmからなる面の両面にAg-Crを蒸着し、250℃で12時間のアニール処理を施した。

【0034】その後、図2に示す電極構造となるように、無電極に相当する部位の電極をエッチングで除去し、長さ4.5mm(L)、幅0.9mm(W)、厚み0.17mm(H)形状に加工し、8MHz共振に相当する厚み滑り振動の基本波振動用共振子を得た。

【0035】共振子の特性は、インピーダンスアナライザによりインピーダンス波形を測定し、厚み滑り振動の基本縦振動でのP/Vを以下の式により算出した。さらに、共振周波数の温度変化率の絶対値を調査した。

$$P/V = 20 \times \log(R_a/R_0)$$

但し、 R_a :反共振インピーダンス、 R_0 :共振インピーダンス

共振周波数の温度変化率の絶対値は25℃を基準にして、以下の式により算出した。

$$|F_{osc} \text{ 変化率 } (\%)| = \{ (F_{osc}(\text{drift}) - F_{osc}(25)) / F_{osc}(25) \} \times 100$$

但し、 $F_{osc}(\text{drift})$ は、-40℃もしくは+80℃での共振周波数であり、 $F_{osc}(25)$ は25℃での共振周波数である。-40℃もしくは+80℃のうち、 F_{osc} 変化率の絶対値が大きい方を表1に記載した。これらの結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

試料 No.	Ln	x	y	MnO ₂ wt部	P/V値 (dB)	$\Delta f_{osc}/f_{osc}(25^\circ C)$ at 80℃(%)
※1	La	0.3	0.125	0	37	0.289
2	La	0.3	0.125	0.01	70	0.3
3	La	0.3	0.125	0.05	71	0.298
4	La	0.3	0.125	0.2	78	0.299
5	La	0.3	0.125	0.4	80	0.298
6	La	0.3	0.125	0.8	73	0.299
7	La	0.3	0.125	1	71	0.3
※8	La	0	0.125	0.4	75	0.51
9	La	0.05	0.125	0.4	75	0.49
10	La	0.1	0.125	0.4	78	0.38
11	La	0.2	0.125	0.4	75	0.37
12	La	0.4	0.125	0.4	75	0.29
13	La	0.6	0.125	0.4	71	0.36
14	La	0.7	0.125	0.4	62	0.38
15	La	0.8	0.125	0.4	60	0.35
※16	La	0.3	0	0.4	58	0.35
17	La	0.3	0.01	0.4	65	0.35
18	La	0.3	0.08	0.4	70	0.345
19	La	0.3	0.1	0.4	73	0.32
20	La	0.3	0.125	0.4	80	0.29
21	La	0.3	0.15	0.4	70	0.291
22	La	0.3	0.2	0.4	61	0.292
23	Sm	0.3	0.01	0.4	65	0.36
24	Sm	0.3	0.1	0.4	72	0.3
25	Sm	0.3	0.2	0.4	62	0.29
26	Ce	0.3	0.01	0.4	66	0.35
27	Ce	0.3	0.1	0.4	78	0.289
28	Ce	0.3	0.2	0.4	63	0.287
29	Dy	0.3	0.01	0.4	65	0.35
30	Dy	0.3	0.1	0.4	77	0.299
31	Dy	0.3	0.2	0.4	62	0.298
32	Pr	0.3	0.01	0.4	64	0.33
33	Pr	0.3	0.1	0.4	78	0.28
34	Pr	0.3	0.2	0.4	63	0.279
35	Gd	0.3	0.01	0.4	62	0.299
36	Gd	0.3	0.1	0.4	74	0.288
37	Gd	0.3	0.2	0.4	61	0.288

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0038】表1から明らかなように、本発明の範囲内の試料は、厚み滑り振動の基本波振動のP/V値が60dB以上と大きくでき、且つ共振周波数の温度変化率が小さいことが判る。

【0039】また、比較例である、試料No. 1のMnを含有しない場合には、焼結体の密度が低く、P/V値が60dB以上と大きかった。

【0040】また、xの値が0のBaを含有しない試料No. 8の場合、-40～80℃の共振周波数の温度変化率が±5000ppmを超えてしまい、また、yの値が0の希土類元素を含有しない試料No. 16の場合、P/V値が60dBを下回り好ましく。

【0041】このように、本発明の圧電磁器においては、厚み滑り振動の基本波振動のP/Vを大きくするとともに、-40℃～80℃での共振周波数の温度変化率を小さくすることができ、安定した共振子として使用することができる。

【0042】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の圧電磁器は、厚み滑り振動の基本波振動のP/V値を大きくしながら、さらに共振周波数の温度変化率が小さく、これにより、共振子を構成した場合、共振余裕度が高まり安定

した発振と、発振周波数の温度安定性に優れた高精度な発振が得られ、厚み滑り振動の基本波振動を用いた2～20MHz発振子用素子として好適な発振子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】コルビッツ型発振回路を示した概略図である。

【図2】8MHz用発振子の概略図である。

*【符号の説明】

1・・・圧電磁器

2、3・・・電極

11、12・・・コンデンサ

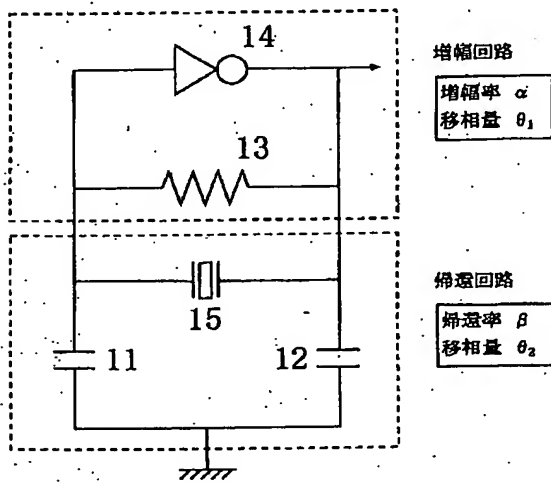
13・・・抵抗

14・・・インバータ

15・・・発振子

*

【図1】



【図2】

